

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



DEUTSCHES
PATENTAMT

21 Aktenzeichen: P 32 33 540.7
22 Anmeldetag: 10. 9. 82
43 Offenlegungstag: 15. 3. 84

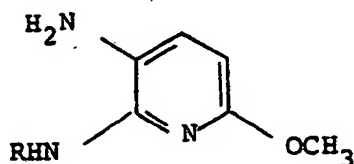
71 Anmelder:
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

72 Erfinder:
Maak, Norbert, Dr.rer.nat., 4040 Neuss, DE;
Flemming, Peter, Dr.rer.nat., 4200 Oberhausen, DE;
Schrader, Dieter, 4000 Düsseldorf, DE

Patentamt

64 Haarfärbemittel

Neue Haarfärbemittel enthalten als Oxidationsfarbstoff-Vorprodukte wenigstens ein 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin der allgemeinen Formel



In der R Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1-4 Kohlenstoffatomen oder eine Hydroxyalkylgruppe mit 2-4 Kohlenstoffatomen darstellt, in Kombination mit wenigstens einem aromatischen 1,2-Diamin, 1,4-Diamin, 2-Aminophenol und/oder 4-Aminophenol. R stellt bevorzugt eine Methyl- oder eine Hydroxyethylgruppe dar. Die erfindungsgemäße Kombination von Oxidationsfarbstoffvorprodukten ergibt brillante, tiefblaue Nuancen von hoher Lichtechtheit und Thermostabilität.

(32 33 540)

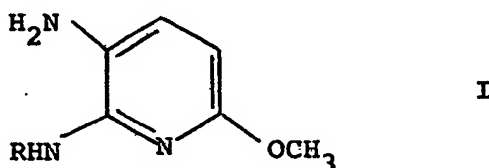
DE 32 33 540 A 1

10.09.82

Patentanmeldung D 6586

HENKEL KGaA
ZR-FE/PatentePatentansprüche

1. Haarfärbemittel enthaltend Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einem kosmetischen Träger, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsfarbstoffvorprodukte wenigstens ein 2.3-Diamino-6-methoxy-pyridin der allgemeinen Formel I



- in der R Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen oder eine Hydroxyalkylgruppe mit 2 - 4 Kohlenstoffatomen darstellt, in Kombination mit wenigstens einem aromatischen 1.2-Diamin, 1.4-Diamin, 2-Aminophenol und/oder 4-Aminophenol enthalten sind.

2. Haarfärbemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatische Diamine p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin und/oder 2.5-Diaminoanisol enthalten sind.
3. Haarfärbemittel nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß R eine Methyl- oder eine Hydroxyethylgruppe darstellt.
4. Haarfärbemittel nach den Ansprüchen 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich weitere übliche Entwicklersubstanzen und/oder Kupplersubstanzen und/oder direktziehende Farbstoffe enthalten sind.

...

5. Haarfärbemittel nach den Ansprüchen 1 - 4 , dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Oxidationsfarbstoffvorprodukten 0,2 bis 5,0 Gewichtsprozent des genannten Färbemittels ausmacht.

10.09.82

Henkelstraße 67
4000 Düsseldorf, den 7.9.1982

3.

HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente
Dr. JG/Po

P a t e n t a n m e l d u n g

D 6586

"Haarfärbemittel"

- 5 Gegenstand der Erfindung sind Haarfärbemittel auf der Basis von Oxidationsfarbstoffen. Solche Haarfärbemittel enthalten Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einem kosmetischen Träger. Als Oxidationsfarbstoffvorprodukte werden normalerweise Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen eingesetzt, die unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln
- 10 oder von Luftsauerstoff Farbstoffe ausbilden. Als kosmetische Träger für die Oxidationsfarbstoffvorprodukte dienen Cremes, Emulsionen, Gele, Shampoos, Schaumaerosole oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind.
- 15 Für das Färben von Haaren spielen die sogenannten Oxidationsfarben, die durch oxidative Kupplung einer oder mehrerer Entwicklerkomponenten untereinander oder mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten entstehen, wegen ihrer intensiven Farben und guten Echtheitseigenschaften eine
- 20 bevorzugte Rolle. Als Entwicklersubstanzen werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren in Para- oder Orthoposition befindlichen freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, ferner Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazonderivate, 4-Aminopyrazolonderivate und Tetraaminopyrimidine eingesetzt.
- 25 Als sogenannte Kupplersubstanzen werden m-Phenylendiaminderivate, m-Aminophenole, Phenole, Naphthole, Resorcin-derivate und Pyrazolone verwendet.

...

Gute Oxidationshaarfärbstoffvorprodukte müssen in erster Linie folgende Voraussetzungen erfüllen: Sie müssen bei der oxidativen Kupplung die gewünschten Farbnuancen in ausreichender Intensität ausbilden. Sie müssen ferner
5 ein gutes Aufziehvermögen auf menschlichem Haar besitzen ohne die Kopfhaut zu stark anzufärben und sie sollen vor allem in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein.

Aus der deutschen Offenlegungsschrift Nr. 11 42 045 ist
10 die Verwendung von Diaminopyridinen als Oxidationsfarbstoffvorprodukte bekannt. In der deutschen Offenlegungsschrift Nr. 14 92 158 werden weitere Amino- und Oxypyridine zur Herstellung von Oxidationsfarbstoffen beschrieben. Die aus diesen Druckschriften bekannten Pyri-
15 dinderivate ergeben jedoch Oxidationsfärbemittel von nicht befriedigender Farbtiefe und Echtheit.

Aus der deutschen Offenlegungsschrift Nr. 16 17 832 ist ein Verfahren zum Färben von lebenden Haaren mit Pyridin-
20 farbstoffvorprodukten bekannt, bei dem man zur Erzielung einer Farbvertiefung eine Reduktionsmittelmenge zusetzt, die größer ist als die zur Verhinderung einer vorzeiti- gen Oxidation von Farbstoffvorprodukten üblicherweise ver- wendete Konzentration. Dieses Verfahren hat den Nachteil,
25 daß benzoide Farbstoffvorprodukte z.B. Kuppler zur Modi- fikation der Nuancen nicht eingesetzt werden können, da diese durch das Reduktionsmittel zu sehr abgeschwächt werden.

Bei der Suche nach besseren Oxidationshaarfärbemitteln bestand daher die Aufgabe, geeignete Oxidationsfar-
30 stoffvorprodukte aufzufinden und miteinander zu kombi- nieren, die sowohl kräftige und tiefe Nuancen ergeben

...

10.09.82

Patentanmeldung

D 6586

. 5.

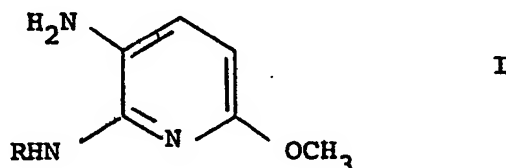
HENKEL KGaA

ZR-FE/Patente

- 3 -

als auch eine hohe Stabilität gegenüber Wärme und Licht aufweisen. Außerdem sollen geeignete Oxidationsfarbstoffvorprodukte günstige toxikologische und dermatologische Eigenschaften aufweisen.

- 5 Es wurde nun gefunden, daß Haarfärbemittel, die als Oxidationsfarbstoffvorprodukte 2.3-Diamino-6-methoxy-pyridine der allgemeinen Formel I



- 10 in der R Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen oder eine Hydroxyalkylgruppe mit 2 - 4 Kohlenstoffatomen darstellt, in Kombination mit wenigstens einem aromatischen 1.2-Diamin, 1.4-Diamin, 2-Aminophenol und/oder 4-Aminophenol enthalten, die gewünschten Eigenschaften in optimaler Weise aufweisen.
- 15 Die 2.3-Diamino-6-methoxypyridine der allgemeinen Formel I können in erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln kombiniert werden mit z.B. o-Phenylendiamin, p-Phenylendiamin, 2-Aminophenol, 4-Aminophenol und/oder Derivaten der genannten Verbindungen, die an den Stickstoffatomen Alkylsubstituenten mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen oder Hydroxyalkylsubstituenten mit 2 - 4 Kohlenstoffatomen und/oder am aromatischen Kern Alkylsubstituenten mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen und/oder Alkoxygruppen mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe und/oder Halogenatome tragen. Beispiele
- 20 le substituierter aromatischer Diamine sind z.B. 2.3-Diaminotoluol, 2.5-Diaminotoluol, 2.3-Diaminoanisol, 2.5-Diaminoanisol, N-Methyl-p-phenylendiamin, N.N-Dimethyl-
- 25 ...

5

p-phenyléndiamin, N.N-Diethyl-2-methyl-p-phenyléndiamin, N-Ethyl-N-(2-hydroxyethyl)-p-phenyléndiamin, Chlor-p-phenyléndiamin, N.N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenyléndiamin, 2-Chlor-6-brom-p-phenyléndiamin, 2-Chlor-6-methyl-p-phenyléndiamin, 6-Methoxy-3-methyl-p-phenyléndiamin, N-(2-hydroxypropyl)-p-phenyléndiamin.

10

Besonders ausgeprägt sind Farbtiefe und Echtheit, wenn die Verbindungen der Formel I in Kombination mit p-Phenyléndiamin, p-Toluyéndiamin und/oder 2.5-Diaminoanisol in den Haarfärbemitteln enthalten sind.

15

Von den 2.3-Diamino-6-methoxy-pyridinen der Formel I sind die, in welchen R eine Methylgruppe oder eine Hydroxyethylgruppe bedeutet, besonders bevorzugt. Die Verbindungen der allgemeinen Formel I sind handelsübliche Produkte.

Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel können neben den genannten kennzeichnenden Oxidationsfarbstoffvorproduk-

...

10.09.92

Patentanmeldung D 6586

7.

HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente

- 5 -

ten noch weitere übliche Entwicklersubstanzen, Kuppler-
substanzen und/oder direktziehende Farbstoffe enthalten.
Solche übliche Entwicklerkomponenten sind z.B. heterocycli-
sche Hydrazonderivate, 4-Aminopyrazolonderivate, Tetra-
5 aminopyrimidine sowie andere bekannte Aminopyridine.

Als übliche Kupplersubstanzen können zum Beispiel m-Phe-
nylendiaminderivate, m-Aminophenole,
Phenole, Resorcinderivate, Naphthole und
Pyrazolone eingesetzt werden. Als direktziehende Farb-
10 stoffe kommen z.B. Nitrophenylendiamin-derivate infrage.

Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel zeichnen sich da-
durch aus, daß äußerst brillante Haarfärbungen von hoher
Stabilität gegenüber Wärme und Licht erhalten werden. Die
Anwendung erhöhter Reduktionsmittel-Zusätze zu den Haar-
15 färbemitteln ist überflüssig.

In den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln werden die
2.3-Diamino-6-methoxypyridine der allgemeinen Formel I
im allgemeinen in etwa molaren Mengen, bezogen auf die
verwendeten aromatischen Diamine eingesetzt. In dem
20 Falle, daß weitere, übliche Entwicklersubstanzen und/oder
Kupplersubstanzen verwendet werden, ist es zweckmäßig,
die Kupplersubstanzen in etwa molaren Mengen, bezogen auf
die verwendeten Entwicklersubstanzen, einzusetzen. Wenn
sich auch der molare Einsatz als zweckmäßig erweist, so
25 ist es jedoch nicht nachteilig, einen gewissen Überschuß
einzelner Oxidationsfarbstoffvorprodukte zum Einsatz zu
bringen.

...

- Es ist auch nicht erforderlich, daß die 2.3-Diamino-6-methoxypyridine oder die aromatischen Diamine sowie die gegebenenfalls zusätzlich enthaltenen Entwickler- und Kupplersubstanzen oder direktziehenden Farbstoffe einheitliche chemische Verbindungen darstellen; vielmehr können sowohl die 2.3-Diamino-6-methoxypyridine als auch die aromatischen Diamine und die darüber hinaus enthaltenen Oxidationsfarbstoffvorprodukte und direktziehenden Farbstoffe Gemische der erfindungsgemäß einzusetzenden Verbindungen sein.

- Die oxidative Entwicklung der Färbung kann grundsätzlich mit Luftsauerstoff erfolgen. Bevorzugt wird jedoch ein chemisches Oxidationsmittel eingesetzt, besonders dann, wenn neben der Färbung ein Aufhelleffekt am Haar gewünscht wird. Als Oxidationsmittel kommen insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin oder Natriumborat sowie Gemische aus derartigen Wasserstoffperoxidanlagerungsprodukten in Betracht.

- Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Haarfärbemittel werden die Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einen geeigneten kosmetischen Träger eingearbeitet. Solche Träger sind z.B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige, schäumende Lösungen, z.B. Shampoos oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind. Übliche Bestandteile solcher kosmetischer Zubereitungen sind z.B. Netz- und Emulgiermittel, wie anionische, nichtionische oder ampholytische Tenside, z.B. Fettalkoholsulfate, Alkansulfonate, α -Olefinsul-

...

10 09 83

Patentanmeldung D 6586

. 9.

HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente

- 7 -

fonate, Fettalkoholpolyglykoethersulfate, Ethylenoxid-
anlagerungsprodukte an Fettalkohole, Fettsäuren und Al-
kylphenole, Sorbitanfettsäureester und Fettsäurepartial-
glyceride, Fettsäurealkanolamide sowie Verdickungsmittel
5 wie z.B. Methyl- oder Hydroxy-ethylcellulose, Stärke,
Fettalkohole, Paraffinöle, Fettsäuren, ferner Parfüm-
öle und haarpflegende Zusätze wie zum Beispiel
kationische Polymere, Proteinderivate, Pantothen Säure
und Cholesterin. Die Bestandteile der kosmetischen Trä-
10 ger werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Haar-
färbemittel in für diese Zwecke üblichen Mengen einge-
setzt; z.B. werden Emulgiermittel in Konzentration von
0,5 bis 30 Gew.-% und Verdickungsmittel in Konzentra-
tionen von 0,1 bis 25 Gew.-% des gesamten Färbemittels
15 eingesetzt. Die Oxidationsfarbstoffvorprodukte werden in
Mengen von 0,2 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-%
des gesamten Färbemittels in den Träger eingemischt.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Haarfärbemittel kann,
unabhängig von der Art der kosmetischen Zubereitung, z.B.
20 als Creme, Gel oder Shampoo, im schwach sauren, neutra-
len oder alkalischen Milieu erfolgen. Bevorzugt ist die
Anwendung der Haarfärbemittel in einem pH-Bereich von
8 - 10. Die Anwendungstemperaturen können in einem Be-
reich zwischen 15° C und 40° C liegen. Nach einer Ein-
25 wirkungszeit von ca. 30 Minuten wird das Haarfärbemittel
durch Ausspülen von dem zu färbenden Haar entfernt. Da-
nach wird das Haar mit einem Shampoo nachgewaschen
und getrocknet. Das Nachwaschen mit einem Shampoo ent-
fällt, wenn ein stark tensidhaltiger Träger, z.B. ein
30 Färbeshampoo, verwendet wurde.

...

- 5 Die mit den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln erzielbaren Färbungen haben eine hohe Brillanz sowie überlegene Wärme-, Licht-, Wasch- und Reibechtheitseigenschaften. Die nachfolgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern, ohne ihn jedoch hierauf zu beschränken.

Beispiele

- 5 Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel wurden gegenüber solchen mit anderen Aminopyridinen (anstelle der 2.3-Diamino-6-methoxypyridine) vergleichend in einer Haarfärbe-Cremeemulsion der folgenden Zusammensetzung geprüft:

10
unverändert

Fettalkohol C ₁₂₋₁₈	10 g
Fettalkohol C _{12/14} +2EO-sulfat, Na-Salz (28%ig)	25 g
Wasser	60 g
Aminopyridin	0,005 0,05 Mol
aromatisches Amin	0,005 0,05 Mol
konz. Ammoniak-Lösung	bis pH = 9,5
Wasser	ad 100 g

- 15 Die Bestandteile wurden der Reihe nach miteinander vermischt. Nach Zugabe der Oxidationsfärbemittelvorprodukte wurde zunächst mit konzentrierter Ammoniaklösung der pH-Wert der Emulsion auf 9,5 eingestellt, dann wurde mit Wasser auf 100 g aufgefüllt.

- 20 Die oxidative Entwicklung der Färbung wurde mit 1 %iger Wasserstoffperoxidlösung als Oxidationsmittel durchgeführt. Hierzu wurden 100 g der Emulsion mit 10 g Wasserstoffperoxidlösung (1-%ig) versetzt und vermischt.

- 25 Die Färbecreme wurde auf ca. 5 cm lange Strähnen standardisierten, zu 90 % ergrauten aber nicht besonders vorbehandelten Menschenhaars aufgetragen und dort 30 Minuten

...

bei 35° C belassen. Nach Beendigung des Färbeprozesses wurde das Haar gespült, mit einem üblichen Haarwaschmittel ausgewaschen und anschließend getrocknet.

5 Als Aminopyridine wurden die folgenden Verbindungen eingesetzt:

A 1 : 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin
(erfindungsgemäß)

A 2 : 3-Amino-2(2-hydroxyethyl)amino-6-methoxypyridin
(erfindungsgemäß)

10 A 3 : 2.3-Diamino-6-methoxypyridin (erfindungsgemäß)

Die Verbindungen A 1, A 2 und A 3 sind Handelsprodukte. Sie wurden bezogen von der Fa. Chemische Fabrik Weyl, Mannheim.

V 1 : 2-Dimethylamino-3.5-diamino-pyridin (Vergleich)

15 V 2 : 2.6-Diaminopyridin (Vergleich)

V 3 : 2.5'-Diamino-bis-(2-pyridyl)-amin (Vergleich)

Als aromatisches Amin wurden die folgenden Verbindungen eingesetzt:

PPD = p-Phenylendiamin

20 PTD = p-Toluylendiamin

Die mit diesen Oxidationsfarbstoffvorprodukten erhaltenen Färbungen sind der Tabelle I zu entnehmen:

...

10-09-82

Patentanmeldung D 6586

HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente13.
- 1 -

Beispiel Nr.	Aminopyridin	aromat. Diamin	erhaltener Farbton
5	1 A 1	PPD	blauschwarz
	2 A 2	PPD	blauschwarz
	3 A 3	PPD	blauschwarz
	4 A 1	PTD	blauschwarz
	5 A 2	PTD	blauschwarz
	6 A 3	PTD	blauschwarz
10	7 V 1	PPD	blau
	8 V 2	PPD	blau
	9 V 3	PPD	braun
	10 V 1	PTD	blaugrau
	11 V 2	PTD	blau
	12 V 3	PTD	braun

- 15 Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel gemäß Beispiel 4, 5 und 6 wurden mit den Vergleichs-Haarfärbemitteln gemäß Beispiel 10, 11 und 12 auf die Echtheitseigenschaften gegenüber Wärme und Licht geprüft.

Prüfung der Thermostabilität

- 20 Die angefärbten Haarsträhnen wurden in einem thermostatisierten Trockenschrank 7 Tage lang bei + 45° C gelagert. Nach dieser Wärmelagerung wurde die Farbnuance mit der einer bei + 20° C gelagerten Probe der gleichen Anfärbung verglichen. Die Ergebnisse sind der Tabelle II zu entnehmen.
- 25

...

Prüfung der Lichtechtheit

- Die Lichtechtheit der gefärbten Haarsträhnen wurde nach DIN 54004 (April 1966) Abschnitt 7.5.2 bestimmt. Die Methode besteht im wesentlichen darin, daß die gefärbten Haarsträhnen neben Textilproben, die mit 8 blauen, in ihrer Lichtechtheit abgestuften Typfärbungen des Lichtechtheitsmaßstabes mit einer Xenonbogenlampe mit einer Farbtemperatur von 5500 bis 6500° K belichtet werden. Hierzu werden die Strähnen und Textilproben nebeneinander auf einem Karton befestigt und die Randzonen der Strähnen und Textilproben parallel zur Längskante des Probenträgers abgedeckt. Die Belichtung wird unter häufiger Kontrolle durch Abnehmen der Schablone solange durchgeführt, bis Typ 3 des Lichtechtheitsmaßstabes zwischen dem belichteten und dem unbelichteten Teil einen gerade wahrnehmbaren Unterschied zeigt. Dann stellt man fest, ob die Proben Änderungen zeigen und bewertet diese gegebenenfalls im Vergleich zu den Änderungen der Typen 1, 2 und 3 des Lichtechtheitsmaßstabes. Dann wird weiter belichtet, bis Typ 4 des Lichtechtheitsmaßstabes zwischen dem nunmehr belichteten und dem unbelichteten Teil ebenfalls einen gerade wahrnehmbaren Farbunterschied zeigt. Dann tauscht man die Abdeckplatte durch eine größere aus, die etwa 1/3 der zuvor belichteten Fläche parallel zur Längskante abdeckt. Die Belichtung wird fortgesetzt, bis Typ 6 des Maßstabes einen eben wahrnehmbaren Farbunterschied zeigt. Die Bestimmung der Lichtechtheit erfolgt durch Vergleich der Kontraste auf den Haarsträhnen mit den Kontrasten auf den Typfärbungen des Lichtechtheitsmaßstabes.
- Die Ergebnisse dieser Lichtechtheitsprüfungen sind der Tabelle II zu entnehmen:

...

Tabelle II

	Beispiel Nr.	Lichtechtheitsnote	Thermostabilität
5	4	4 - 5	stabil, unverändert
	5	3 - 4	stabil, unverändert
	6	3 - 4	stabil, unverändert
	10	3	instabil, verbräunt
	11	3	instabil, deutlich nachgedunkelt
10	12	3	instabil, deutlich nachgedunkelt

...